# (19) 世界知的所有権機関 国際事務局



# 

(43) 国際公開日 2003 年10 月23 日 (23.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号

(51) 国際特許分類?:

.\_\_\_\_

WO 03/086627 A1

(31) 国际特计分别:

B01J 23/76, 23/80, C01B 3/40

(21) 国際出願番号:

PCT/JP03/04042

(22) 国際出願日:

2003年3月28日(28.03.2003)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2002-96080 2002年3月29日(29.03.2002) JI

- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 九州電力 株式会社 (KYUSHU ELECTRIC POWER CO., INC.) [JP/JP]: 〒810-0004 福岡県 福岡市中央区 渡辺通二丁 目1番82号 Fukuoka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 内田 佳孝 (UCH1DA, Yoshitaka) [JP/JP]: 〒815-8520 福岡県 福岡市南区 塩原2丁目1番47号九州電力株式会社 総合研究所内 Fukuoka (JP). 辻本 敬吾 (TSUJIMOTO, Keigo) [JP/JP]: 〒815-8520 福岡県福岡市南区 塩原2丁目1番47号九州電力株式会社 総合研究所内 Fukuoka (JP). 平野 竹徳 (HIRANO, Takenori) [JP/JP]: 〒899-0401 庭児島県 出水郡高尾野町大久保1474九州キャタリストリサーチ有限会社内 Kagoshima (JP).

- (74) 代理人: 小堀 益 , 外(KOHORI,Susumu et al.): 〒 812-0011 福岡県 福岡市博多区 博多駅前一丁目1-1 博多新三井ビル Fukuoka (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE. AG. AL. AM. AT. AU, AZ. BA. BB. BG, BR. BY. BZ. CA. CH. CN. CO, CR. CU. CZ, DE. DK. DM, DZ., EC. EE. ES. FI, GB, GD. GE. GH. GM. HR. HU. ID. HL. IN. IS. JP. KE. KG. KP. KR. KZ. LC, LK. LR. LS. LT. LU, LV. MA. MD, MG, MK. MN. MW, MN. MZ, NI. NO, NZ. OM. PH. PL. PT. RO. RU. SC, SD, SE, SG. SK. SL, TJ. TM. TN, TR. TT. TZ. UA. UG. US. UZ. VC, VN. YU. ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### 添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MODIFICATION CATALYST COMPOSITION

(54) 発明の名称: 改質触媒組成物

(57) Abstract: A modification catalyst composition for use in the reaction of methane, a natural gas, or a town gas with steam to produce a hydrogen-containing gas, characterized in that it comprises a nickel oxide and a lanthanum oxide and at least a part thereof has a perovskite structure: the catalyst composition using a material comprising an oxide such as alumina, silica or a zirconia and, formed thereon, the above composition having a provskite structure, as a carrier; the catalyst composition comprising the above composition having a provskite structure as a carrier and nickel carried thereon; and the catalyst composition comprising the above composition having a provskite structure as a carrier and ruthenium carried thereon. The modification catalyst is capable of retaining a high activity for a prolonged time and allows the production of a gas having a high hydrogen concentration at a low S/C value.

(57) 要約: 本発明は、メタン、天然ガス、都市ガスの水蒸気改質において低いS/Cで高濃度の水素を製造し、長期間活性を維持できる改質触媒組成物であって、メタン、天然ガス、都市ガスと水蒸気を反応させて水素含有ガスを製造する触媒として、酸化ニッケルと酸化ランタンを含み、その一部ないし全てがペロブスカイト型構造をとる改質触媒組成物。前記ペロブスカイト構造を有する組成物をアルミナ、シリカ、ジルコニアなどの酸化物上に形成させたものを担体としたり、前記ペロブスカイト型構造を有する組成物を担体として、該担体に担持されたニッケルとしたり、前記ペロブスカイト型構造を有する組成物を担体として、該担体に担持されたルテニウムとしたりすることができる。



) .

### 明 細 書

改質触媒組成物

## 5 技術分野

本発明は、メタン、天然ガス、都市ガスを水蒸気改質して水素を製造する際、効果的に水素を製造し、長期間活性を維持することができる改質触 媒組成物に関する。

## 10 背景技術

1 .

15

25

近年、環境問題から新エネルギー技術の開発が盛んであり、その一つとして、作動温度が100℃以下の低温で、起動、停止性に優れている固体高分子形燃料電池(PEFC)が提案されている。固体高分子形燃料電池は利用する燃料により、燃料改質部を組込まない純水素型、炭化水素(天然ガス、LPガス、灯油等)改質型の二種類に分けられる。しかしながら、現状では、水素供給インフラが存在しないため、当面は既存の天然ガス、LPガス、灯油等の燃料供給インフラを使用した炭化水素改質型が現実的とされている。

炭化水素から水素を製造するプロセスは通常、水蒸気改質、CO変成、 20 CO選択酸化ないし吸着分離から成っている。この中でも炭化水素の水蒸 気改質反応は、(1)、(2)式の反応によって行われる。(例 メタン)

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 - 205$$
. 8 k J/mol (1)

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 + 41.1 \text{ k J/mol}$$
 (2)

反応(1)は吸熱反応で、平衡上の理由もあり700~900℃の高温が必要とされ、古くよりNi/アルミナ触媒が広く使用されている(例えば、特開平4-363140号公報)。このように、改質処理は高温で行われるため、改質触媒の劣化を抑制し、長寿命化を図ることは極めて重要である。

該改質触媒の劣化の要因は解明された状況にはないものの、ニッケルの シンタリングや炭素質の析出であると一般に考えられている。この対策と して、ルテニウムなどの貴金属を用いたり(例えば、特開平10-52639号公報)、Ni-Mg-O系固溶体としたり(例えば、特開平9-77501号公報)、 $Ni/CaTiO_2$ ペロスブスカイトとすること(例えば、特開平10-194703号公報)などが試みられている。

さらに、反応条件として、水蒸気/炭素比(モル比)(以下、S/Cと略す)を3以上にして炭素が析出しないよいうにしている。しかしながら、省エネルギー的観点から、より低いS/Cで長期運転できる改質器が望まれ、このような条件下で長寿命な触媒が必要であるが、従来の触媒では殆ど見当たらない。

10

).

20

25

5

## 発明の開示

本発明は、メタン、天然ガス、都市ガスの水蒸気改質において低いS/ Cで高濃度の水素を製造し、長期間活性を維持できる改質触媒組成物を提供することを目的とする。

15 本発明の改質触媒組成物は、メタン、天然ガス、都市ガスと水蒸気を反応させて水素含有ガスを製造する触媒として、酸化ニッケルと酸化ランタンを含み、その一部ないし全てがペロブスカイト型構造をとることを特徴とする。

前記構成において、前記ペロブスカイト構造を有する組成物をアルミナ、シリカ、ジルコニアなどの酸化物上に形成させたものを担体としたり、前記ペロブスカイト型構造を有する組成物を担体として、該担体に担持されたニッケルとしたり、前記ペロブスカイト型構造を有する組成物を担体として、該担体に担持されたルテニウムとしたりすることができる。

例えば、共沈法によって本発明のペロブスカイトを得る場合においては、 通常、次のようにして調製される。すなわち、Ni、Laの硝酸塩のよう な無機塩化合物を水に溶かして、完全な金属塩水溶液とする。これとは別 に、ナトリウムまたはカリウムのいずれかの炭酸塩、炭酸水素塩、シュウ 酸塩、水酸化物、なかでも炭酸ナトリウムが特に好ましいが、これを攪拌 下で60℃の水に溶かして沈澱剤水溶液とする。沈澱剤水溶液に先の金属 5

10

15

20

25

).

塩水溶液を攪拌下60℃で滴下し、沈澱物を生成する。沈澱物が得られたら、ろ過後、水による洗浄を繰返し、80℃以上の温度で16時間乾燥する。次にそれをマッフル炉で800℃、2時間焼成して、LaNiO2ペロブスカイト型酸化物担体を得た。

また、ペロブスカイト型化合物をアルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニアといった上に形成する場合は、上記の沈澱剤水溶液中に各酸化物のゾルないし水酸化物を混合しておき、ここに金属塩水溶液を滴下、沈澱を生成させ、以下、同様の処理を行うことによってLaNi〇₃ペロブスカイト型酸化物担体を得た。

上記担体にニッケルやルテニウムを担持する方法としては、含浸法等の 公知の方法を用いることができる。

ニッケルとしては、塩化ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、シュウ酸ニッケル等の金属塩を用いることができるが、熱分解後に陰イオンが触媒上に残りにくいという点で硝酸ニッケルを用いることが特に好ましい。ニッケルの担持量は $0.1\sim10$ 質量%である。0.1質量%未満であると、活性向上の効果が小さく、逆に10質量%を超えると、その担持量に見合う活性の向上がみられず、また、炭素析出が増加する。このようなことから最適な範囲として $1\sim10$ 質量%が最も好ましい。

ルテニウムについても同様に、塩化ルテニウム、硝酸ルテニウム等の金属塩を用いることができるが、溶解性、取扱いの容易さから塩化ルテニウム水和物が好ましい。また担持量は0.5~5質量%でよいが、ニッケルと同様な理由により、担持量として最適な範囲は0.5~3質量%が最も好ましい。

ペロブスカイト型担体にニッケルを担持させる方法は、通常の含浸法であり、例えば、所定量の硝酸ニッケルを含む水溶液に先のように調製した LaNiOs酸化物担体を含浸させ、水分を蒸発乾固させた後、マッフル炉で500℃、2時間焼成することにより触媒とした。ルテニウムを担持させる方法も同様である。

このようにして得られた触媒粉末を圧縮成型機により成型した後、2~

5

10

20

25

•

3mm位の大きさにカットして反応に供した。

S/Cは、 $0.5\sim5$ 、好ましくは $1\sim2$ の範囲で選定される。この時、希釈剤として窒素等の不活性ガスを共存させてもよい。これらの反応ガスを触媒を充填した反応器に供給し、通常 $500\sim1000$ ℃、好ましくは $700\sim900$ ℃の温度で反応を行う。反応圧力は、通常、常圧 $\sim3$  MPa、好ましくは常圧 $\sim1$  MPaの範囲で行う。反応ガスの空間速度(GHSV)は $500\sim20000$  h $^{-1}$ 、好ましくは $500\sim1000$  0 h $^{-1}$ で行う。メタンは、通常、天然ガスに含まれるものを用いるが、その他、石炭、バイオマス等から製造されたメタンを用いてもよい。また、本発明を実施する場合、触媒は固定床、移動床もしくは流動床のいずれの態様でも用いることができる。以下に示した実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

# 15 発明を実施するための最良の形態

## 実施例1

炭酸ナトリウム 19.08 gを水 225 m 1 に溶解させ、これにアルミナゾル (日産化学工業製 520、30% A 120。) 6.82 gを加えた後、 攪拌下 60% とした。ついで硝酸ランタン六水和物 21.65 g と硝酸ニッケル六水和物 14.54 g を水 182 m 1 に溶解させた水溶液を上記の炭酸ナトリウムを含む水溶液に少量ずつ加え、沈澱物を生成させた後、 60% で 1 時間攪拌を続けた。得られた沈澱物を 30% になった後に、 30% 、 16 時間乾燥した。その後、 30% 、 2 時間焼成して 10% の 10% の 10% で 10% で 10% の 10% で 10% で 10% で 10% で 10% の 10% で 10% の 10% で 10% の 10% で 10% で 10% の 10% の 10% で 10% の 10%

得られた担体粉末 3. 00gと硝酸ニッケル六水和物 0. 299gを水 9 m 1 に溶解させた水溶液に投入し、水分を蒸発乾固した後、80 $\mathbb{C}$ 、12時間以上乾燥後、500 $\mathbb{C}$ 、2時間焼成することにより2%Ni担持LaNiO3-Al2O3触媒を得た。

### 実施例2

実施例1のニッケルの含浸担持の際に、硝酸ニッケル六水和物1.49gを用いた以外は実施例1と同様にして10%Ni担持LaNiO $_3$ -Al $_2$ O $_3$ 触媒を得た。

### 5 実施例3

実施例2のアルミナゾルの代わりにシリカゾル(日産化学工業製、スノーテック 0.20% SiO2)150.33gを用いた以外は実施例2と同様にして、10% Ni担持LaNiO3-SiO2触媒を得た。

#### 実施例4

 実施例2のアルミナゾルの代わりにZr(OH)。(新日本金属化学工業製)3.97gを用いた以外は実施例2と同様にして、10%Ni担持La NiO3-ZrO2触媒を得た。

#### 比較例1

実施例2のアルミナゾルの代わりにチタニア(石原産業製、ST-01) 10.28gを用いた以外は実施例2と同様にして10%担持LaNiO。 -TiO2触媒を得た。

#### 比較例2

15

20

市販のアルミナ(住友化学工業製、NK124)2~3 $\phi$ を1200 $\mathbb{C}$ 、2時間焼成して $\alpha$ -アルミナとした後、これを3.00g用い、実施例1と同様にして2%Ni担持 $\alpha$ -アルミナ触媒を得た。

#### 比較例3

市販のアルミナ(住友化学工業製、NK124)2~3 $\phi$ を1200 $\mathbb{C}$ 、2時間焼成して $\alpha$ -アルミナとした後、これを3.00g用い、実施例2と同様にして10%Ni担持 $\alpha$ -アルミナ触媒を得た。

25 メタンの水蒸気改質反応のスクリーニング試験として内径10φのステンレス製反応管に、触媒を2~3mmに成型したものを2ml充填し、水素気流中で800℃、2時間還元した後、以下の条件で初期活性を調べる反応試験を行った。

反応条件:反応温度800℃、反応ガス20.6%CH4-20.6%H

2〇-58.8%N2、H2O/CH4(モル比)=1、GHSV10000 h-1、常圧。生成物をガスクロマトグラフィーで分析した。反応開始後5時間後の生成ガス中の水素濃度を表1に示す。

# 5 【表1】

	触 媒	生成物中の水素濃度/%	
実施例 1	2%Ni/LaNiO <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40.9	
実施例 2	10%Ni/LaNiO3-Al2O3	40.8	
実施例 3	10%Ni/LaNiO <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	34.0	
実施例 4	10%Ni/LaNiO3-ZrO2	34.2	
比較例 1	10%Ni/LaNiO3-TiO2	· 24.9	
比較例 2	2%Ni/ $lpha$ -Al $_2$ O $_3$	33.3	
比較例 3	10%Ni/α −Al₂O₃	31.3	

15

10

表1から、本発明の実施例1、2、3、4の改質触媒組成物は、比較例よりも水素濃度が高い。

### 実施例5

20

)

実施例1の硝酸ニッケル含浸担持に代え、塩化ルテニウム含浸担持として、塩化ルテニウム(40%Ru)0.075gを用いた以外は実施例1と同様にして、1%Ru担持LaNiO $_3$ -Al $_2$ O $_3$ 触媒を得た。

# 比較例4

25

比較例 2 で得られた  $\alpha$  ーアルミナ 5. 1 gを 0. 3 7 5 N – N a O H 水溶液 1 5 m l に含浸させた後、エバポレーターで 5 5  $\mathbb C$ 、4 0 分間の真空乾燥を行った。これを、塩化ルテニウム(4 0 % R u) 0. 1 3 gを溶解させた水溶液 4 m l に浸漬、乾燥を繰返し、全量を吸収させた後、ヒドラジン還元、水洗後、8 0  $\mathbb C$ 、1 6 時間乾燥して 1 % R u  $\angle$   $\alpha$  – A l  $_2$  O  $_3$  触媒を得た。

メタン水蒸気改質反応の連続運転

触媒1.2mlを用い以下の条件下で連続運転を行い、触媒活性の耐久性評価を行った。

反応条件:還元処理温度:700℃

反応温度:700℃

反応ガス:20.6%CH4-30.9%H2O-48.5%N2

H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>(モル比): 1.5

GHSV 11250h-'、常圧

分析はガスクロマトグラフィーで行った。

10

15

)

5

#### 【表 2 】

	か 媒				活	性	-	
実施例1	2%Ni/LaNiO3-Al2O3	時間/h	72	138	175	220	266	298
		CH, 転化率/%	88.9	89.4	85.4	86.8	92.3	93.6
比較例 2	2%Ni/ $\alpha$ $-$ Al $_2$ O $_3$	時間/h	74	130	185	215	240	
		CH, 転化率/%	86.0	76.8	73.6	70.1	69.7	
実施例 5	1%Ru/LaNiO <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	時間/h	40	96	144	191	236	
		CH, 転化率/%	93.2	94.1	94.6	91.7	89.6	
比較例 4	1%Ru/α – AJ <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	時間/h	45	94	144	191	212	
		CH, 転化率/%	914	81.8	74.2	46.1	35.7	

20 表 2 から、本発明の実施例 1 、 5 の改質触媒組成物は、比較例よりも活性低下が小さいことが分かった。

#### 産業上の利用可能性

本発明の改質触媒組成物を採用すれば、低い S / C で高濃度の水素を長 25 期間安定して製造することができる。メタン、天然ガス、都市ガスを水蒸 気改質して水素を製造する際、効果的に水素を製造することができる。 WO 03/086627 PCT/JP03/04042

-8-

# 請求の範囲

- 1. メタン、天然ガス、都市ガスと水蒸気を反応させて水素含有ガスを製造する触媒として、酸化ニッケルと酸化ランタンを含み、その一部ないし全てがペロブスカイト型構造をとることを特徴とする改質触媒組成物。
- 2. 前記ペロブスカイト構造を有する組成物をアルミナ、シリカ、ジルコニアなどの酸化物上に形成させたものを担体とすることを特徴とする請求項1に記載する改質触媒組成物。
- 3. 前記ペロブスカイト型構造を有する組成物を担体として、該担体に担 10 持されたニッケルよりなることを特徴とする請求項1に記載する改質触媒 組成物。
  - 4. 前記ペロブスカイト型構造を有する組成物を担体として、該担体に担持されたルテニウムよりなることを特徴とする請求項1に記載する改質触媒組成物。

15

5

.

)